



**You have downloaded a document from
RE-BUS
repository of the University of Silesia in Katowice**

Title: Oddziaływanie atramentów oraz pigmentów na podłoże papierowe : klasyfikacja i charakterystyka najważniejszych pigmentów stosowanych w zbiorach bibliotecznych

Author: Agnieszka Bangrowska

Citation style: Bangrowska Agnieszka. (2015). Oddziaływanie atramentów oraz pigmentów na podłoże papierowe : klasyfikacja i charakterystyka najważniejszych pigmentów stosowanych w zbiorach bibliotecznych. W: A. Tokarska (red.), "Z życia książki : prace ofiarowane profesorowi Leonardowi Ogiermanowi ochrona i konserwacja zbiorów bibliotecznych oraz konteksty" (S. 27-45). Katowice : Wydawnictwo Uniwersytetu Śląskiego



Uznanie autorstwa - Użycie niekomercyjne - Bez utworów zależnych Polska - Licencja ta zezwala na rozpowszechnianie, przedstawianie i wykonywanie utworu jedynie w celach niekomercyjnych oraz pod warunkiem zachowania go w oryginalnej postaci (nie tworzenia utworów zależnych).



UNIWERSYTET ŚLĄSKI
W KATOWICACH



Biblioteka
Uniwersytetu Śląskiego



Ministerstwo Nauki
i Szkolnictwa Wyższego

Agnieszka Bangrowska

Oddziaływania atramentów oraz pigmentów na podłoże papierowe Klasyfikacja i charakterystyka najważniejszych pigmentów stosowanych w zbiorach bibliotecznych

Wstęp

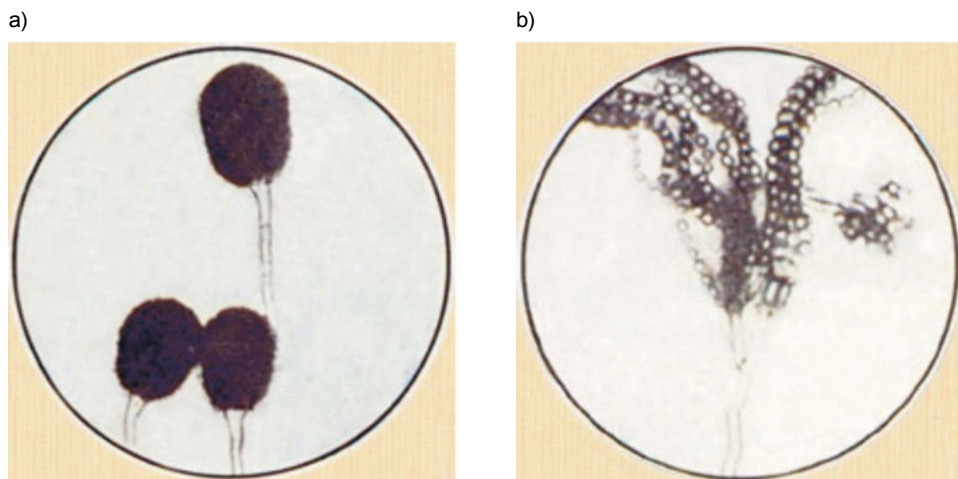
Celem artykułu jest przedstawienie charakterystyki, podziału atramentów i pigmentów stosowanych w zbiorach bibliotecznych w różnych okresach historycznych, jak i możliwości ich rozpoznawania.

Atrament rozpoczęto wytwarzać w Egipcie 2,5 tys. lat p.n.e. Jednak zaawansowaną technologię posiadały Chiny. Atramenty węglowe rozpowszechniły się przede wszystkim na Dalekim i Bliskim Wschodzie. Na Zachodzie wzmianki o ich stosowaniu można spotkać u Rzymian — Pliniusza Starszego i Witruwiusza¹. Atramenty były sporządzane w postaci kleistej zawiesiny lub stałej. Najstarsze z nich były przygotowywane z sadzy, a spoiwo stanowiły guma arabska lub olej. Atramenty możemy podzielić na:

- węglowe — które przygotowywane były z sadzy. Nie traciły koloru w miarę upływu czasu i nie niszczyły swojego podłoża. Jednak mają dużą wadę: mogą z łatwością być usunięte mechanicznie z pergaminu lub papieru;
- żelazowo-galusowe — atramenty te i ich mieszanki z sadzą były znacznie dogodniejsze i trwalsze od węglowych. Do ich otrzymywania wykorzystywano galasówki — narośla na liściach i owocach dębu, zawierające garbnik, taninę. Ma ona zdolność tworzenia związków chemicznych z solami żelaza, w wyniku czego powstaje wiele połączeń, z których głównym jest galusan żelaza (II, III). Następnie do powstałego osadu dodaje się substancje wiążące, takie jak guma arabska czy klej zwierzęcy. Proces zachodzącej reakcji jest bardzo złożony i skomplikowany. W celu nadania atramentom odporności biologicznej dodawano kreozot, kwas salicylowy lub karbolowy. Papier z tekstem spisany atramentem

¹ W. Liszewska: *Ginące dzieła sztuki*. „Wiedza i Życie” 1996, nr 5, s. 5—8.

żelazowo-galusowym jest znacznie bardziej podatny na procesy starzenia niż niezapisany, gdyż zawarty w atramentach kwas siarkowy (VI) powoduje bardzo istotne obniżenie pH papieru. Zakres i rodzaj stosowanych metod konserwatorskich zależy w dużym stopniu od tego, jakiego rodzaju atrament został użyty w rękopisie. Dlatego przed podjęciem jakichkolwiek prac przy dokumentach przeprowadza się identyfikację atramentów. Proces rozkładu atramentu przebiega tym szybciej, im mniejszy jest w nich proporcjonalny udział kwasów garbnikowych. Atramenty z dużą zawartością taniny pozostają zwykle trwałe. Atrament może także podlegać rozkładowi mikrobiologicznemu. Utlenianie się atramentów przypisuje się między innymi wpływowi grzybów pleśniowych z rodzaju *Aspergillus* i *Penicillium*² (fot. 1).



Fot. 1. Grzyby pleśniowe pod mikroskopem (fot. Agnieszka Bangrowska)

a) *Aspergillus terreus*, b) *Penicillium* sp.

Atrament z biegiem lat staje się coraz jaśniejszy, wpływ na to ma również kontakt z czytelnikiem, który może częściowo zetrzeć go palcami. Konserwatorzy mogą odczytywać wyblakłe pisma w promieniach ultrafioletowych, podczerwonych lub stosując metody chemiczne polegające na regeneracji atramentu. Pierwsza metoda pozwala na wykonanie dokumentacji fotograficznej tekstu i nie wywołuje zmian w samym dokumencie. Natomiast metody chemicznego uczynienia atramentu są przez konserwatorów uważane za dość kontrowersyjne. Zmieniają one budowę chemiczną związków żelaza w atramencie, a ponadto odczynniki wchodzi w reakcję chemiczną z żelazem

² A. Grabińska-Łoniewska: *Ćwiczenia laboratoryjne z mikrobiologii ogólnej*. Warszawa 1996.

zawartym w papierze wokół tekstu. Atramenty zawierające jony metali przejściowych (Cu, Fe) mogą z biegiem czasu powodować kruchość, przebarwienie, a następnie ubytki swego podłoża, tzw. wżery atramentowe (fot. 2), które powodują przyspieszoną degradację papieru — katalizują reakcje prowadzące do rozkładu celulozy.



Fot. 2. Przykład korozji atramentu (fot. Agnieszka Bangrowska)

Oprócz soli metalu, kleju i garbników, stosowano różne dodatki np. ałun, ocet, szafran, miód, wino, piwo, a nawet wódkę i mocz. Tak więc niszczące procesy zachodzące na kartach książek są bardzo złożone, a opracowane w przeszłości teoretyczne metody przeciwdziałania im okazywały się w praktyce mało skuteczne. Atramenty żelazowo-galusowe różnią się więc między sobą znacznie pod względem chemicznym. Ponadto nadmiar jednego z podstawowych składników może zapoczątkować procesy niszczenia podłoża. Długo uważano, że to kwasowość atramentów jest główną przyczyną hydrolitycznego rozkładu celulozy. W reakcji tworzenia się atramentu żelazowo-galusowego uwalnia się kwas siarkowy (VI). Ale także nadmiar

siarczaniu (VI) żelaza (III) powodował jego dysocjację, której efektem było powstanie odczynu kwasowego w środowisku wodnym. Wiele ośrodków konserwatorskich na świecie ma problem z opracowaniem metody konserwacji wżerów atramentowych. Najistotniejszy wkład wniosły prace prowadzone w Bibliotece Watykańskiej i Bibliotece Narodowej w Wiedniu, polegające na podnoszeniu pH papierów poprzez wprowadzenie substancji neutralizujących i buforujących, co zwiększyło wytrzymałość papierów, ale nie hamowało w wystarczającym stopniu procesów niszczenia. Obecnie uważa się, że za powstawanie wżerów atramentowych jest odpowiedzialnych parę wzajemnie powiązanych czynników: wysoka kwasowość atramentów, obecność soli metali ciężkich, katalizujących utleniający rozkład celulozy, oraz czynniki biologicznego zakażenia atramentu. Należy również podkreślić, iż obecność wżerów stwierdzono również przy atramentach całkowicie niekwasowych, co prowadzi do zupełnie nowego spojrzenia na dotychczas stosowane metody zapobiegania procesom dalszego niszczenia papieru. Jeszcze bardziej skomplikowane procesy zachodzą w wypadku destrukcji pergaminu przez wżery. Pergamin jest nie tylko strukturą bardziej złożoną niż papier, ale także znacznie więcej czynników może mieć wpływ na jego uszkodzenie. Możliwości reakcji jonów metali przejściowych z pergaminem są zbyt słabo znane. Uzyskane wyniki badań nie pozwalają dziś na sformułowanie zdecydowanych wniosków dotyczących jej mechanizmu. Przy okazji warto wspomnieć o innym problemie, z jakim spotykają się konserwatorzy — zmianie barwy niektórych pigmentów, na przykład zielonych zawierających miedź, oraz ich niszczącym wpływie na podłoże papierowe. Ich działanie powoduje początkowo zmiany kolorystyczne w obrębie pokrytej nimi powierzchni, a następnie destrukcję podłoża. Rozkładowi chemicznemu podlegają zarówno celuloza, jak i pigmenty. Na mechanizm reakcji chemicznej prowadzącej do degradacji wpływ ma światło dzienne i w tym przypadku nie znaleziono dotychczas całkowicie skutecznej metody konserwatorskiej. Przedstawione powyżej dwa aspekty, związane z procesami destrukcji starych druków i rękopisów oraz metodami jej powstrzymywania, nie wyczerpują tego tematu, konserwacja jest bowiem dziedziną, w której teoria i praktyka idą w parze, a metody opracowywane przez specjalistów muszą być nieustannie weryfikowane w praktyce³.

Ogólna charakterystyka i podział pigmentów

Według norm DIN 55943, DIN 55944, ASTM D 16—84, ISO 4617 i PN-EN ISO 4618 pigment definiuje się jako substancję (organiczną lub nieorga-

³ W. Liszewska: *Ginące dzieła sztuki*. „Wiedza i Życie” 1996, nr 5, s. 6—7.

nieczną) nierozpuszczalną w odpowiednim stosowanym ośrodku (np. spoiwo, tworzywa sztuczne), która używana jest do barwienia oraz posiada właściwości korozyjno-inhibitujące lub magnetyczne. Barwnik natomiast jest rozpuszczalny w stosowanym medium.

Ogólne właściwości pigmentów:

- pigmenty zmieniają wygląd ośrodka w wyniku selektywnej absorpcji i/lub rozpraszania promieniowania w zakresie widzialnym;
- pigmenty obecne w układzie pozostają w postaci kryształów lub ziaren nienaruszonych fizycznie i chemicznie;
- pigmenty przed stosowaniem w wyrobie są zazwyczaj dyspergowane w ośrodku lub nośniku (spoiwie lakierowym, polimerze);
- pigmenty i barwniki różnią się sposobem stosowania i barwienia. Barwnik w postaci rozpuszczonej penetruje nośnik, po czym nie może lub może stawać się nierozpuszczalny; pigment, aby zabarwić lub pokryć podłoże w czasie procesu barwienia, pozostaje w postaci rozdrobnionego ciała stałego⁴.

Pigmenty stosowane są głównie do barwienia i nadawania wyrobom właściwości kryjących, mają wpływ na właściwości mechaniczne i odpornościowe, a w przypadku farb na ich reologię, stabilność i cały szereg właściwości związanych z nakładaniem. Stanowią istotny składnik barwionych powłok lakierowych oraz innych wyrobów. Wynika stąd, że chemiczna i fizyczna charakterystyka pigmentów przeważnie nie spełnia oczekiwań użytkownika, który preferuje właściwości aplikacyjne i techniczne, uwzględniające specyfikę stosowania, takie jak:

- optyczne: barwa, krycie, moc barwiąca;
- odpornościowe i ochronne;
- fizyczne ciała stałego: struktura krystaliczna, morfologia ziaren, charakter powierzchni i jej rozwinięcie, współczynnik załamania światła, współczynnik absorpcji.

Wszystkie wymienione powyżej właściwości zależą od struktury chemicznej, która ma wpływ na zdolność barwienia, odcień, właściwości odpornościowe (rozpuszczalniki, światło, pogoda, migracja). Kontrolowanie właściwości aplikacyjnych przez budowę chemiczną jest nierozłącznie związane ze znajomością parametrów fizycznych pigmentów, takich jak: geometria komórki krystalicznej, modyfikacja krystaliczna, rozkład wielkości ziaren i struktura powierzchni. Producenci pigmentów dostarczają użytkownikom dane, pozwalające na właściwe zastosowanie pigmentów i porównanie ich właściwości⁵. Pigmenty są otrzymywane w postaci krystalicznych proszków o maksymalnej wielkości ziaren poniżej 1 mm. Najczęściej 0,3—0,5 mm dla

⁴ J. Hopliński: *Farby i spoiwa malarskie*. Wrocław 1990.

⁵ W. Ślesiński: *Techniki malarskie: spoiwa organiczne*. Warszawa 1984.

pigmentów organicznych i poniżej 10 mm w przypadku pigmentów nieorganicznych. Proszek pigmentowy ze względu na wysoką energię powierzchniową ulega aglomeracji, a podczas procesu wytwarzania również agregacji, tak że oprócz cząstek podstawowych stanowiących kryształy znajdują się w nim mocno związane powierzchniami agregaty i luźno połączone krawędziami i narożami aglomeraty. W postaci proszku oznacza się ich właściwości, jednak większość parametrów bada się po zdyspergowaniu pigmentu w ośrodku (polimer, żywica), w którym jest stosowany. Właściwości techniczne i metody badań pigmentów podane są w normie PN-EN ISO 787 Ogólne metody badań pigmentów i wypełniaczy do farb. W celu klasyfikacji pigmentów bierze się pod uwagę ich budowę chemiczną, właściwości optyczne i techniczne. Wyróżniamy dwie podstawowe grupy pigmentów: nieorganiczne i organiczne. Stosowanie pigmentów nieorganicznych w Europie sięga czasów prehistorycznych (30 000 lat p.n.e.), czego dowodem są malowidła naskalne znalezione w grotach, wskazujące na użycie ochry, hematytu i innych mineralnych pigmentów. W tym okresie w Chinach i Egipcie stosowano cynober, lazuryt, malachit i lapis lazuli. Syntetyczne pigmenty otrzymano po raz pierwszy na początku XVIII wieku (błękit pruski i błękit Thenarda). Zapotrzebowanie na pigmenty doprowadziło do produkcji syntetycznych, takich jak żółcień chromowa, kadmowa, czy szeregu tlenków żelaza, zielonego tlenku chromu i ultramaryny. W XX wieku pigmenty stały się przedmiotem badań naukowych. Na rynku ukazały się w ciągu kilku dziesięcioleci czerwienie kadmowe, czerwień molibdenowa, błękit manganowy i iglasty tlenek cynku. Duży rozwój nastąpił w dziedzinie pigmentów ditlenku tytanu. Ponadto należy podkreślić, że wzrasta zainteresowanie pigmentami lustrzanymi (Luster pigments), do których zalicza się pigmenty z efektem metalicznym, perłowe i interferencyjne. Właściwości pigmentów nieorganicznych:

- dobre krycie;
- przytępiona barwa;
- mała moc barwiąca;
- dobre właściwości odpornościowe;
- dobra reologia w układach lakierowych;
- względnie niska cena.

Pigmenty nieorganiczne (mineralne) dzieli się na naturalne (farby ziemne) i sztuczne (sole i tlenki metali otrzymywane sztucznie). Do pigmentów nieorganicznych zalicza się:

- pigmenty białe: biel cynkowa (ZnO), biel ołowiana, biel tytanowa, siarczek cynku, litopon. Optyczne działanie polega na nieselektywnym rozpraszaniu światła;
- pigmenty czarne: sadze. Optyczne działanie jest oparte na nieselektywnej absorpcji światła, np. sadza, czerń żelazowa, organiczne czernie.

Pigmenty barwne działają na skutek selektywnej absorpcji światła, często w połączeniu z selektywnym rozpraszaniem. Zaliczamy do nich:

- pigmenty żółte: żółcień kadmowa ($\text{CdS} + \text{BaSO}_4$), żółcień chromowa (PbCrO_4), żółcień cynkowa ($\text{ZnCrO}_4 \cdot \text{Zn}(\text{OH})_2$);
- pigmenty czerwone: czerwień kadmowa ($\text{CdS} + \text{CdSe}$), cynober, glejta ołowiana, minia ołowiana, czerwień żelazowa (Fe_2O_3);
- pigmenty zielone: zieleń chromowa (Cr_2O_3), zieleń szwajnfurcka ($3\text{Cu}(\text{AsO}_2) \cdot \text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$);
- pigmenty brunatne: ochra, umbra;
- pigmenty błękitne: ultramaryna, lazur miedziowy ($2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$), błękit paryski (pruski) $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$.

Pigmenty lustrzane:

- pigmenty metaliczne zawierające lamelarne cząstki metalu o wysokim współczynniku załamania; tylko nieorganiczne, płatki miedzi, złota, aluminium;
- pigmenty perłowe zawierające transparentowe lamelarne cząstki, które wytwarzają perłowy połysk w wyniku wielokrotnego odbicia od równoległe zorientowanych cząstek; specjalnie obrabiane zasadowe węglany (IV) ołowiu (II), oksychlorki bizmutu, ditlenek tytanu osadzany na mice, organiczne rybnie łuski;
- pigmenty interferencyjne — efekty wywołane, podobnie jak w perłowych, przez dobór odpowiedniej grubości osadzanych tlenków, np. żelaza, chromu na mice, powstaje zjawisko opalizowania.

Pigmenty luminescencyjne:

- pigmenty fluorescencyjne — działanie ich polega na selektywnej absorpcji światła z równoczesną luminescencją. Pobudzenie uzyskuje się przez wysokoenergetyczne promieniowanie ultrafioletowe lub widzialne krótkofalowe, np. radioaktywne pigmenty luminescencyjne;
- pigmenty fosforescencyjne — optyczne działanie polega na selektywnej absorpcji i rozpraszaniu światła oraz opóźnionej luminescencji. Pobudzenie osiąga się przez napromienienie wysokoenergetycznym promieniowaniem UV lub krótkofalowym widzialnym; tylko nieorganiczne, np. siarczki cynku, siarczki metali ziem alkalicznych są dotowane jonami metali ciężkich⁶.

⁶ E.F. Bielienskij, J.V. Riskin: *Chimija i tehnologija pigmentów*. Moskwa 2004, s. 249—250.

Charakterystyka najważniejszych stosowanych pigmentów nieorganicznych

Biel tytanowa

Właściwości pigmentów ditlenku tytanu opisano w normie PN-EN ISO 591, która wyróżnia dwa rodzaje pigmentów w zależności od budowy krystalicznej i pięć gatunków o różnych zawartościach TiO_2 . Do właściwości tych pigmentów zaliczamy: krycie, jasność, zdolność rozbielania, odcień, połysk, zamglenie, dyspergowalność oraz odporność na warunki atmosferyczne. Właściwości te wpływają na czystość chemiczną, stabilizację sieci krystalicznej, wielkość cząstek. Zależą również od ośrodka, w którym biel tytanowa jest dyspergowana.

Zdolność rozpraszania światła bieli tytanowych jest większa niż pozostałych białych pigmentów, a dzięki wysokiemu współczynnikowi załamania ($n = 2,80$ dla rutylu i $n = 2,55$ dla anatazu) powłoki z rutylem mają ekstremalnie dobrą siłę krycia, zaś w połączeniu z barwnymi pigmentami wykazują najwyższą jasność. Ze względu na chemiczną odporność, brak toksyczności oraz unikalne właściwości optyczne TiO_2 zastąpił większość białych pigmentów. Pigmenty produkowane metodą chlorkową mają bardziej neutralny odcień, lepszą odporność na działanie światła niż otrzymywane metodą siarczanową, co w dużej mierze wiąże się z ich charakterystyką ziarnową. Do białych pigmentów oprócz tlenku tytanu zaliczamy: siarczek cynku, litopon ($\text{ZnS} + \text{BaSO}_4$), tlenek cynku (biel cynkowa) i biel ołowianą (zasadowy węglan ołowiu $2\text{PbCO}_3 - \text{Pb}(\text{OH})_2$). Posiadają również specyficzne właściwości i mogą mieć duże zastosowanie, np. siarczek cynku i litoponu wykazują niską absorpcję w pobliżu zakresu UV, w związku z czym mogą być stosowane do barwienia farb utwardzanych UV. Zaprawy pigmentowane litoponem mają odpowiednie właściwości reologiczne i są łatwo szlifowalne. Siarczek cynku i biel ołowiana są dodawane do farb jako fungicydy i do zobojętnienia kwasowości w celu ochrony przed korozją. Cechuje je również niższa abrazja w porównaniu z pigmentami TiO_2 ⁷.

Pigmenty tlenku żelaza

Zaliczamy do nich tlenki lub hydroksytlenki pochodzenia naturalnego lub otrzymane syntetycznie. Te ostatnie posiadają szeroki zakres barw i są bar-

⁷ M. Latroche, L. Brohan, R. Marchand, J.-R. Tournoux: *New hollandite oxides: $\text{TiO}_2(\text{H})$ and $\text{K}_{0.06}\text{TiO}_2$* , „Journal of Solid State Chemistry” 1989, nr 81 (1), s. 78–82.

dziej jednorodne. Zakres barw podstawowych to: czarny (Fe_3O_4 magnetyt), czerwony (Fe_2O_3 hematyt). Mieszaniny tych pigmentów są używane jako pigmenty brązowe. Fazowe tlenki żelaza zawierające mangan i chrom są brązowymi pigmentami odpornymi na temperaturę i są stosowane np. do emalii piecowych. Pigmenty tlenku żelaza dzięki ich dużej sile krycia, nietoksyczności, odporności na światło i warunki atmosferyczne, nierozpuszczalności w wodzie i rozpuszczalnikach organicznych, odporności na alkalia znalazły zastosowanie w produkcji farb, do których należy stosować tylko mikronizowane pigmenty, ze względu na ich lepszą dyspersgowalność.

Pigmenty tlenku chromu

Głównym składnikiem pigmentów jest tlenek chromu (III) (Cr_2O_3) krystalizujący w sieci korundu. Wykazuje on nietoksyczność, stabilność barwy, nierozpuszczalność w rozpuszczalnikach, kwasach i zasadach. Z danych statystycznych wynika, że 25% całkowitego zużycia pigmentów tlenku chromu (III) na świecie (produkcja światowa w 1991 roku — 40 000 t) wykorzystuje się do produkcji farb.

Pigmenty mieszanych tlenków metali

Do pigmentów tych zaliczamy związki o budowie spineli (MgAl_2O_4), rutylu (TiO_2), hematytu (Fe_2O_3) lub bauksytu (Mn_2O_3). Pigmenty tlenków o mieszanej fazie posiadają wysoką odporność na chemikalia, temperaturę, światło, warunki oraz są toksycznie nieszkodliwe. Podobnie jak pigmenty tlenku chromu znalazły zastosowanie w farbach.

Pigmenty kadmowe

Pigmenty stanowią mieszaninę faz, które krystalizują w sieci wurcytu — siarczku kadmu. Charakteryzują się ogromną siłą krycia i wyższą odpornością na temperaturę niż pigmenty organiczne, a ponadto są całkowicie odporne na wypływanie oraz wykazują najczystsze odcienie. Częściowe podstawienie kadmu przez cynk przesuną barwę żółcieni kadmowej w zielonawe odcienie, zastąpienie jonów siarczku selenem daje pigmenty o barwie od oranżowej do ciemnej czerwieni (czerwień kadmowa). Pigmentów kadmowych nie stosuje się w farbach.

Pigmenty bizmutowe

Pigmenty bizmutowe oparte są na ortowanadianie bizmutu BiVO_4 . W celu poprawy stabilności barwy tworzy się układy dwufazowe $\text{BiVO}_4 - \text{BiMoO}_6$. Barwa tej grupy pigmentów jest zbliżona do żółcieni kadmowych.

Pigmenty chromianowe i molibdenowe

Pigmenty chromianowe i molibdenowe stanowią mieszaninę faz w układach $\text{Pb}(\text{Cr,S,Mo})\text{O}_4$, do których zaliczamy: żółcień chromową (bez molibdenu), oranż i czerwień molibdenową. Zmiany odcienia są możliwe dzięki regulacji i modyfikacji krystalicznej (rombowa i jednoskośna) lub zmianie stosunku wolnego siarczanu ołowiu. Do tej grupy zalicza się również pigmenty o składzie PbCrO_4 PbO (oranż i czerwień chromowa). Pigmenty chromianowe i molibdenowe charakteryzują się wysoką siłą barwienia w połączeniu z wysoką zdolnością krycia i czystością barwy oraz są odporne na światło i SO_2 . Cechą ujemną jest działanie szkodliwe dla zdrowia człowieka. Pigmenty te mają zastosowanie do produkcji farb (115 000 t światowej produkcji w 1991 roku).

Pigmenty ultramarynowe

Do tej grupy pigmentów należą krzemiany sodowo-glinowe o wzorze $\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}-\text{S}_x$ (bogate w Na) lub $\text{Na}_{8-y}\text{Al}_6\text{Si}_6+y\text{O}_{24}\text{S}_x$ (bogate w Si). Małe zawartości anionów siarki są związane jako chromofory w przestrzeniach między węzłami sieci krystalicznej, aby zubożyć ładunek. W zależności od składu chemicznego można otrzymać pigment fioletowy, niebieski, czerwony, zielony. Pigmenty te posiadają wysoką odporność na temperaturę, jednak słabo kryją i mają ograniczoną odporność na warunki atmosferyczne. Pigmenty te są uważane za fizjologicznie nieczyste.

Pigmenty błękitu żelazowego

Pigmenty te, o ogólnym wzorze $\text{M(I)Fe(III)(CN)}_6-\text{H}_2\text{O}$, w którym M (I) jest K, Na lub NH_4 , charakteryzują się bardzo wysoką siłą barwienia, odpornością na działanie kwasów i czynników zewnętrznych. Jednak są trudno dyspergowalne ze względu na bardzo drobne ziarna i tendencję do aglomeracji oraz mało odporne na zasady. Głównie ich zastosowanie to farby drukarskie.

Pigmenty perłowe i interferencyjne

Pigmenty te ogólnie składają się z płytek o wysokim współczynniku załamania światła i wysokiej przepuszczalności. Początkowa produkcja oparta była na wykorzystaniu składników naturalnych, np. rybich łusek, oraz syntetycznych, takich jak oksychlorek (tlenochlorek) bizmutu BiOCl i zasadowy węglan ołowiu $[\text{Pb}(\text{OH})_2-2 \text{PbCO}_3]$. Posiadają strukturę warstwową. Powierzchnia jest pokryta warstwą tlenku tytanu o odpowiedniej grubości. Zmiany grubości warstwy dają szereg interferencyjnych barw. Obniżenie zawartości TiO_2 lub dodatkowe pokrycie Fe_2O_3 czy Cr_2O_3 daje inne charakterystyczne barwne efekty, w których wykorzystuje się kombinację interferencji i selektywną absorpcję światła. Inne warstwowe struktury również wytwarzają efekty metaliczne. Pigmenty nieorganiczne oparte na mieszanych fazach płytek również powodują powstawanie metalicznych lub interferencyjnych efektów w powłokach. Pigmenty te są nietoksyczne i w ostatnim czasie budzą duże zainteresowanie.

Pigmenty z efektem metalicznym

Do pigmentów tych zaliczamy płytki metali nieżelaznych (np. glinu, miedzi) lub stopów (np. brązu) w wysokim stopniu odbijające światło. Możemy podzielić je na „wypływające”, które poddawane są specjalnej obróbce powierzchniowej kwasami tłuszczowymi, co zapewnia zdolność ich gromadzenia się na powierzchni powłoki, oraz „niewypływające”, które są pokrywane alkiloaminami i rozkładają się w powłoce w sposób jednorodny. Podczas dyspergowania pigmentów z efektem metalicznym w układach wodnych może zajść reakcja z wodą, co prowadzi do szarzenia barwy. Takie samo zjawisko może zajść przy stosowaniu chlorowanych pochodnych i rozpuszczalników zawierających chlor. Pigmenty te mają zastosowanie w farbach dekoracyjnych (motoryzacja).

Pigmenty transparentowe

Pigmenty transparentowe mogą być produkowane z barwnych pigmentów nieorganicznych, np. Fe_2O_3 (czerwone), CoAl_2O_4 (niebieskie), które posiadają wielkość cząstek mniejszych niż długość fali światła padającego. Rozpraszanie światła w tych warunkach jest bardzo małe, a dominuje absorpcja światła. Ze względu na ich rozdrobnienie pigmenty transparentowe mogą stwarzać problemy z dyspergowaniem i flokulacją. Jednak cechuje je wysoka absorpcja UV i odporność na światło. Pigmenty te stosowane są do ochrony substancji błonotwórczej i podłoża (np. drewna).

Pigmenty antykorozyjne

Pigmenty antykorozyjne dzielimy na trzy rodzaje:

- pigmenty o fizycznym działaniu ochronnym. Są to chemicznie obojętne pigmenty, nieaktywne, np. płatkowy tlenek żelaza (błyszcz żelaza), które układają się w powłoce równoległe do podłoża, dzięki czemu wydłużają ścieżki przewodzenia i hamują szybkość penetracji wody, tlenu i jonów. Poprawiają ponadto adhezję powłoki do podłoża oraz odbijają promieniowanie UV, chroniąc spoiwo przed degradacją;
- pigmenty o chemicznym działaniu ochronnym, zawierające rozpuszczalne substancje, które utrzymują stałe wartości pH w powłoce. Ponadto są aktywne, a ich działanie zależy od reakcji między pigmentem i podłożem, pigmentem i spoiwem lub między pigmentem i jonami, które penetrują powłokę. Przykładem tego typu pigmentów jest minia;
- pigmenty o elektrochemicznym działaniu ochronnym, pasywujące powierzchnię metalu na granicy faz między podłożem a powłoką. Natomiast woda, która dyfunduje do spoiwa, rozpuszcza rozpuszczalne składniki antykorozyjne (np. borany, fosforany lub aniony organiczne) z pigmentu i transportuje je do podłoża metalicznego, gdzie reagują i hamują korozję. Pełnią rolę inhibitora⁸.

Charakterystyka i podział pigmentów organicznych

Pigmenty organiczne również dzieli się na naturalne i syntetyczne. Naturalne występują w organizmach żywych, np. chlorofil, sepia, indygo, hemina. Natomiast syntetyczne są najczęściej nierozpuszczalnymi barwnikami. Ze względu na obecność grupy chromoforowej (wywołującej barwę) wyróżniamy barwniki: azowe, nitrowe, nitrozowe, ftalocjaninowe, antrachinowe oraz laki barwne.

Indygo, indygotyna, błękit indygowy, $C_{16}H_{10}O_2N_2$

Substancja krystaliczna o błękitnej barwie, nierozpuszczalna w wodzie, rozpuszczalna w rozpuszczalnikach niepolarnych, np. nitrobenzenie, anilinie. Temperatura topnienia 390—392°C. Indygo jest barwnikiem kadziowym, znanym już w starożytności. Sprowadzany już przez Rzymian z Indii, w średniowieczu stosowany w malarstwie sztalugowym, w XVII wieku sprowadzany

⁸ N. Eastaugh, V. Walsh, T. Chaplin, R. Siddall: *The pigment compendium. A dictionary of historical pigments*. Hardbound 2004.

masowo przez Holendrów. Trwały w technice temperowej i olejnej, głównie w akwareli na tkaninach. Występuje w przyrodzie w formie bezbarwnego glikozydu. Otrzymywany jest również syntetycznie z aniliny poprzez fenylglicynę i indoksyl. Indygo służy do barwienia wełny, włókien roślinnych oraz do wytwarzania innych barwników.

Związki azowe, azozwiązki

Związki organiczne o ogólnym wzorze $R'-N=N-R''$, gdzie R' , R'' to grupy alkilowe lub aryłowe. Związki azowe aromatyczne powstają w reakcjach sprzęgania soli diazoniowych z fenolami lub aminami aromatycznymi albo w reakcji związków nitrozowych z aminami aromatycznymi (związki alifatyczne są nietrwałe). Charakteryzują się intensywną barwą (żółtą, pomarańczową, czerwoną, niebieską, zieloną), stąd znajdują zastosowanie jako barwniki azowe w przemyśle. W reakcji diazowania otrzymano pierwszy barwnik azowy o nazwie żółcień anilinowa. Niektóre związki azowe (np. oranż metylowy) są wykorzystywane w analizie chemicznej jako wskaźniki. Stosowane są również w farbiarstwie włókienniczym oraz w produkcji farb.

Pigmenty organiczne pochodzenia roślinnego i zwierzęcego były stosowane już w czasach starożytnych i stanowiły uzupełnienie oraz rozszerzenie spektrum barw pigmentów nieorganicznych. Użycie ich wymagało wprowadzenia nośnika w postaci minerałów takich jak kreda lub kaolin. W czasach nowożytnych te pochodne flawontronu i antrachinonu znane są pod nazwą laków lub tonerów. Pierwsze syntetyczne pigmenty były otrzymywane z rozpuszczalnych barwników w postaci nierozpuszczalnych soli wapnia, baru lub glinu, do których należą najbardziej znane czerwienie litolowe. Koniec wieku XIX i wiek XX przyniósł nowe osiągnięcia w dziedzinie pigmentów organicznych i postaci czerwieni naftolowych (pochodnych α -naftolu), nierozpuszczalnych, niezawierających grup kwasowych i zasadowych, z których do dziś stosowana jest czerwień toluidynowa i oranż dinitroanilinowy. Nową erę pigmentów organicznych zapoczątkowały żółcień monoazowe (Hansa), pochodne naftolu AS i pigmenty flalocyjaninowe (błękity i zielenie). W drugiej połowie XX wieku nastąpił szybki rozwój w chemii pigmentów organicznych o wysokich właściwościach odpornościowych, takich jak: diazowe kondensowane, chinakrydonowe, izoindolinowe, erylenowe, diketopirolopirolowe.

Pigmenty organiczne są stosowane do barwienia i krycia podłoża. Pigmenty organiczne posiadają wysoką absorpcję światła i niską zdolność rozpraszania, przeciwnie do nieorganicznych. Połączenie pigmentów organicznych i nieorganicznych działa pozytywnie, ponieważ pigmenty organiczne mają niską gęstość i rozwiniętą powierzchnię, ich czystość barwy i siła barwienia jest wyższa niż nieorganicznych.

Do najważniejszych właściwości pigmentów organicznych należą:

- wyrazisty, czysty odcień barwy;
- duża moc barwiąca;
- względnie małe krycie;
- szeroki zakres właściwości zależny od budowy chemicznej;
- ogólnie gorsza reologia w porównaniu z pigmentami nieorganicznymi;
- względnie wysoka cena.

Do najczęściej stosowanych pigmentów organicznych należą pigmenty azowe i diazowe, ponieważ łatwo się je otrzymuje w reakcjach oraz posiadają odpowiednie właściwości wytrzymałościowe i fizykochemiczne. Pigmenty monoazowe, w odcieniach żółtych i oranżowych, wykazują dobrą odporność na światło, ale słabą na rozpuszczalniki i migrację, co ogranicza ich zastosowanie do farb alkidowych schnących na powietrzu, dyspersyjnych i graficznych. Pigmenty diazowe mają nieco gorszą odporność na światło od monoazowych, ale lepszą na rozpuszczalniki i migrację. Pokrywają spektrum barw od zielonawożółtych do oranżowych i czerwonych. Wykorzystuje się je w farbach graficznych i tworzywach. Oddzielną grupę stanowią tzw. laki pigmentowe. Są to pigmenty monoazowe zawierające grupy sulfonowe i karboksylowe. Najczęściej stosowane są w farbach graficznych, jak również w przemyśle tworzyw sztucznych. Trzy ostatnie rodzaje pigmentów azowych cechują się podwyższoną odpornością na światło, warunki atmosferyczne, rozpuszczalniki i migrację. Należą do nich pigmenty:

- benzimidazolonowe: żółte, oranżowe, czerwone, bordo, brązowe;
- diazowe kondensowane: żółte do ciemnoczerwonych o dużej masie cząsteczkowej;
- kompleksy metali: kilka pigmentów azowych tworzących związki kompleksowe z niklem, kobaltem, żelazem (żółte, zielone).

Druga grupa pigmentów organicznych to pigmenty nieazowe lub policykliczne zawierające układy skondensowanych pierścieni aromatycznych lub heterocyklicznych. Tylko kilka z nich produkuje się w dużych ilościach, poniżej omówiono najważniejsze. Ich największą zaletą jest dobra odporność na światło i czynniki atmosferyczne, migrację i rozpuszczalniki, natomiast wadą jest wysoka cena.

Ftalocyjaninowe — do najważniejszych należą kompleksy miedzi (II) o doskonałych właściwościach fizycznych i chemicznych. Ftalocyjanina miedziowa występuje w pięciu odmianach krystalicznych, z czego trzy są ważnymi pigmentami:

- czerwono-niebieska stabilizowana i niestabilizowana;
- zielonawoniebieska, trwała;
- intensywnie czerwono-niebieska. Przez bromowanie lub chlorowanie otrzymuje się ftalocyjaninę zieloną.

Chinakrydonowe — tworzą linearną strukturę pięciopierścieniową. Mają doskonałe właściwości odpornościowe i są stosowane do najwyższej klasy farb i tworzyw. Odcień barwy zmienia się od czerwonego do czerwono-fioletowego.

Perylenowe — pochodne diimidu lub kwasu tetrakarboksyperylenowego o doskonałych właściwościach odpornościowych, ciemnieją pod wpływem zmiennej pogody, stosowane są w farbach dla motoryzacji i specjalnych drukarskich.

Pozostałe pigmenty stosowane w mniejszym zakresie to pigmenty tioindygowe, antrachinonowe, antrapirymidonowe, flazontronowe i dioksazynowe.

Nowe pigmenty

Postęp ekologiczny, ekonomiczny czy motoryzacyjny wymusza innowacyjność w dziedzinie pigmentów. Nastąpił rozwój pigmentów azowych o poprawionej odporności na światło, zwiększonej sile krycia, takich jak czerwień toluidynowa stosowana dotychczas jedynie w układach wodnych i alkidowych, ze względu na mierne właściwości, z której poprzez modyfikację chemiczną otrzymano pigment CI Pigment Red 112 o dobrych właściwościach odpornościowych oraz CI Pigment Red 170 o lepszych właściwościach chemicznych, kryciu i reologii. Spośród pigmentów żółtych przykładem korzystnej modyfikacji może być CI Pigment Yellow 213. W obszarze barw od czerwono-fioletowych do niebieskich pojawiły się nowe pigmenty policykliczne (np. Pigment Blue 80) o wysokiej mocy barwiącej i transparentowości oraz doskonałych właściwościach odpornościowych, stosowanych w farbach dla motoryzacji. Należy wspomnieć również o próbach stosowania barwników termochromowych w farbach dla budownictwa. Barwniki te z otoczką polimerową, uzyskaną w procesie polimeryzacji emulsyjnej, dodane do tradycyjnych farb białych dają farby termochromowe, których barwa może się zmieniać w sposób odwracalny w zakresie od ciepłych tonów w niskiej temperaturze do zimnych w wysokiej. Podobną rolę spełniają pigmenty nieorganiczne odbijające promieniowanie słoneczne w zakresie podczerwieni. Przykładowo złożony pigment tlenkowy czarny tego typu ma pięciokrotnie wyższy niż sadza współczynnik odbicia promieniowania słonecznego. Zastosowanie pigmentów odbijających IR do pokryć dachów, fasad budynków, chodników poprawia komfort życia w obszarach miejskich, szczególnie w regionach o wysokim nasłonecznieniu, co również idzie w parze ze zmniejszeniem zanieczyszczenia powietrza.

Preparacje pigmentowe

Preparacje zawierają pigment w postaci już zdyspergowanej w danym ośrodku, tak że otrzymany produkt jest gotowy do wymieszania z farbą. Stosowanie preparacji ma szereg zalet, takich jak:

- możliwość wyeliminowania wydajnych urządzeń dyspergujących;
- przyspieszenie produkcji wyrobów pigmentowanych;
- możliwość ograniczenia asortymentu wyrobów barwnych;
- minimalizacja zapasów;
- minimalizacja odpadów.

Większość preparacji występuje w postaci ciekłej, proszkowej lub łusek. Ośrodek stosowany do sporządzania preparacji powinien spełniać wymogi maksymalnej kompatybilności z końcowym wyrobem w szerokim zakresie stosowania oraz wykazywać minimalny ujemny wpływ na jego właściwości. W wodnych układach (np. farbach dekoracyjnych) stosuje się preparacje zawierające odpowiednio dobrane środki powierzchniowo czynne oraz różne rodzaje i ilości glikoli. W każdym przypadku należy brać pod uwagę oddziaływanie składników na środowisko. Preparacje do farb przemysłowych powinny być wytwarzane w ośrodku polimerowym, pełniącym rolę substancji błonotwórczej, a więc wykazującym mniejszy wpływ na właściwości końcowego wyrobu niż niskocząsteczkowe środki powierzchniowo czynne. Cena pigmentu w preparacjach, w przeliczeniu na 1 kg pigmentu, jest wyższa, jednak pomimo to stosowanie preparacji w przemyśle farb jest coraz powszechniejsze i wykazuje tendencje wzrostowe⁹.

Nanocząstki

Na zakończenie omawiania nowych kierunków rozwoju w dziedzinie pigmentów należy wspomnieć o pigmentach o wielkości ziaren mieszczących się w zakresie nano. Główną przyczyną dużego zainteresowania zastosowaniem nanocząstek jest możliwość poprawy właściwości barierowych powłok, a tym samym odporności na korozję oraz właściwości mechanicznych. Zastosowanie nanotechnologii pozwala na równoczesne połączenie właściwości związków organicznych, takich jak elastyczność i niska temperatura mięknięcia, z właściwościami nanocząstek nieorganicznych, takich jak twardość i odporność na wpływy atmosferyczne. Nanosuwrowcami stosowanymi w farbach są najczęściej krzemionki, krzemiany, siarczany baru oraz tlenki tytanu, glinu, żelaza lub cyrkonu, o wielkości cząstek od kilku do kilkuset nm. Pigmentowy

⁹ P. Rydniewski: *Pigmenty i ich identyfikacja*. Warszawa 1994, s. 46, 53—54, 69—72, 85, 101—102.

ditlenek tytanu o największej wydajności rozpraszania światła ma wielkość cząstek około 200 nm, a małe cząstki o wielkości poniżej 80 nm są doskonałymi absorberami promieniowania UV, konkurującymi z organicznymi absorberami i stabilizatorami w superodpornych powłokach. W przeciwieństwie do organicznych substancji, nano-TiO₂ nie zużywa się i nie degraduje w czasie eksploatacji powłoki. Ditlenek tytanu wykazuje również właściwości fotokatalityczne, które mogą być wykorzystane do otrzymywania powłok samoczyszczących i niebrudzących się oraz przeciwmgielnych. Powierzchnia z nano-TiO₂ w obecności UV i wilgoci staje się polarna i umożliwia spontaniczne rozlewanie się wody, tworząc raczej cienką warstwę niż drobne kropelki powodujące zamglenie np. szyb samochodowych.

Największe zastosowanie nanocząstek obserwuje się w wyrobach lakierowych w przemyśle samochodowym. Powłoki samochodowe muszą spełniać m.in. następujące wymagania:

- odporność na korozję;
- odporność na uderzenia mechaniczne;
- odporność na wilgoć i wodę;
- odporność na zarysowanie;
- odporność na kwasy, rozpuszczalniki i inne chemikalia.

Nanocząstki, głównie krzemionki, mogą sprostać wszystkim tym wymaganiom. Stosowane są głównie w przezroczystych lakierach nawierzchniowych na karoserie, ponieważ ich wielkość jest porównywalna z zakresem długości fal promieniowania widzialnego (400—800 nm), w związku z czym zapewniają przezroczystość optyczną powłoki¹⁰.

¹⁰ Y. Yuan, J. Ding, J. Xu, J. Deeng, T. Guo: *TiO₂ nanoparticles co-doped with silver and nitrogen for antibacterial application*. „Nanotechnology and Nanoscience” 2010, nr 10, s. 4868—4874.

Agnieszka Bangrowska

DIE EINWIRKUNG VON TINTEN UND PIGMENTEN AUF PAPIERBODEN KLASSIFIZIERUNG UND CHARAKTERISTIK VON WICHTIGSTEN IN BIBLIOTHEKEN VERWENDETEN PIGMENTEN

Zusammenfassung

Der Artikel bezweckt, die in Bibliotheken in verschiedenen Geschichtsperioden verwendeten Tinten und Pigmenten zu charakterisieren und Methoden deren Unterscheidung zu schildern. Pigmente sind farbige, zerstreute Substanzen, die bei Farbenherstellung und zur

Färbung von Papier, Gummi, synthetischen Fasern, synthetischen Kunststoffen und Keramik verwendet werden. Sie werden in organische und unorganische und die letztgenannten noch in natürliche und künstliche Pigmente geteilt. Laut der heute geltenden Elektronentheorie ist die Farbe der organischen Verbindung von den in deren Molekülen vorhandenen gekoppelten Π -Elektronensystemen abhängig, die sehr leicht angeregt werden und dabei eine Strahlung bestimmter Wellenlänge im Spektrum des sichtbaren Lichts absorbieren; die nichtabsorbierten Elemente des Spektrums werden widergespiegelt und erscheinen bunt. Laut klassischer Theorie hängt die Farbe der Verbindung von den in deren Moleküle vorhandenen Chromophor-Gruppen (Farbträger) ab. Eine farbige Verbindung wird erst dann ein Farbstoff (Pigment), wenn man in ihr Molekül eine Atomgruppe — Auxochrome einführt.

Schlüsselwörter: Bibliotheken, Pigmente, Tinte, bibliothekarische Technologie, Buchschutzmethode.

Agnieszka Bangrowska

THE EFFECT OF INKS AND PIGMENTS ON PAPER BASE
CLASSIFICATION AND CHARACTERISTICS OF THE MOST IMPORTANT
PIGMENTS USED IN LIBRARY COLLECTIONS

Summary

The purpose of this article is to present the characteristics and segregation of inks and pigments used in library collections in various historical periods, as well as the capability for their recognition. Pigments are colorful substances, in their fragmented state used for manufacturing of paints, as well as dyeing paper, rubber, synthetic fabrics, plastics, and ceramics. They are divided into organic and non-organic; these in turn are divided into natural and artificial. According to the contemporary electron theory, the color of an organic compound is caused by the presence of bonded π electron sets within, which are easily excited, absorbing the radiation of a determined wavelength in the visible spectrum; the unabsorbed spectrum components are reflected, giving out the notion of color.

In the classic theory, the color depends on the presence of groups called *chromophores* within the particle. The color compound becomes a pigment only after introducing an atom group called the *auxochrome* into the particle.

Keywords: library collections, pigments, ink, library technology, collection preservation methods.

Агнешка Бангровска

ВОЗДЕЙСТВИЕ ЧЕРНИЛ И ПИГМЕНТОВ НА БУМАЖНУЮ ОСНОВУ
КЛАССИФИКАЦИЯ И ХАРАКТЕРИСТИКА ВАЖНЕЙШИХ ПИГМЕНТОВ,
ИСПОЛЬЗОВАВШИХСЯ В БИБЛИОТЕЧНЫХ СОБРАНИЯХ

Содержание

Цель статьи — представить характеристику и классификацию чернил и пигментов, использовавшихся в библиотечных собраниях в различные исторические периоды, а также способы их определения. Пигменты — красящие вещества, в измельченном состоянии используемые для изготовления красок, а также покраски бумаги, резины, синтетических волокон, пластмасс, керамических изделий. Их можно разделить на органические и неорганические, которые, в свою очередь, подразделяются на натуральные и искусственные. Согласно современной теории цветности, цвет органического соединения определяется присутствием в его молекуле сопряженных связей π -электронов, которые легко приходят в возбужденное состояние, поглощая свет определенной длины волны в видимой части спектра; пучки излучений, оставшиеся после поглощения, вызывают ощущение окрашенности. В классической теории цвет соединения зависит от наличия в его молекуле групп атомов, называемых хромофорами. Соединение становится красителем лишь после появления в его молекуле групп атомов, называемых ауксохромами.

Ключевые слова: библиотечные собрания, пигменты, чернила, библиотечная технология, методы защиты собраний.